

Process for production of fluoroalcohol and its use for the manufacture of an information recording medium

Patent Number: EP0967193
Publication date: 1999-12-29
Inventor(s): YOKOYAMA YASUNORI (JP); TAKAKI SHOJI (JP); YOSHIZAWA TORU (JP); YASUHARA TAKASHI (JP)
Applicant(s): DAIKIN IND LTD (JP)
Requested Patent: ☐ EP0967193, A3
Application Number: EP19990117436 19990908
Priority Number(s): JP19980373972 19981228; JP19990048446 19990225
IPC Classification: C07C29/32 ; C07C31/38 ; G11B7/24
EC Classification: C07C31/38, C07C29/44, G11B7/24B3
Equivalents: AU4484499, AU724446, BG103746, BR9904405, CN1258669, ☐ JP2000247916 (JP00247916), JP3029618B2, SG76643

Abstract

The invention provide a method for producing a fluoroalcohol of the following formula (1): $H(CFR_{<1>}CF_2)_nCH_2OH$ (wherein $R_{<1>}$ represents F or CF_3 , when $n=1$; $R_{<1>}$ represents F, when $n=2$) comprising reacting methanol with tetrafluoroethylene or hexafluoropropylene in the presence of a free radical source, wherein the reaction mixture is subjected to distillation either in the presence of a base or after contact of said reaction mixture with a base.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11) 特許番号

特許第3029618号

(P3029618)

(45) 発行日 平成12年4月4日(2000.4.4)

(24) 登録日 平成12年2月4日(2000.2.4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 7 C 29/44

B 0 1 J 31/02

B 4 1 M 5/26

C 0 7 C 29/80

31/38

1 0 1

C 0 7 C 29/44

B 0 1 J 31/02

C 0 7 C 29/80

31/38

G 1 1 B 7/24

1 0 1 X

5 1 6

請求項の数20(全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-48446

(22) 出願日

平成11年2月25日(1999.2.25)

審査請求日

平成11年6月30日(1999.6.30)

(31) 優先権主張番号

特願平10-373972

(32) 優先日

平成10年12月28日(1998.12.28)

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(73) 特許権者

000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72) 発明者

吉沢 透

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキ

ン工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者

高木 祥二

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキ

ン工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者

安原 尚史

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキ

ン工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人

100065215

弁理士 三枝 英二 (外9名)

審査官

藤森 知郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素アルコールの製造法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタノール及びテトラフルオロエチレン若しくはヘキサフルオロプロピレンをラジカル発生源の存在下に反応させて下記式(1)



〔n=1のときR¹はFまたはCF₃を示す。n=2のときR¹はFを示す。〕で表されるフッ素アルコールを製造する方法において、反応液を塩基の存在下に蒸留もしくは反応終了後の反応液を塩基と接触させた後蒸留する工程を有することを特徴とする式(1)で表されるフッ素アルコールの製造法。

【請求項2】 塩基のpK_bが2以下である請求項1に記載のフッ素アルコールの製造法。

【請求項3】 塩基がアルカリ金属アルコラートまたはアルカリ金属水酸化物である請求項1または2に記載のフ

2

ッ素アルコールの製造法。

【請求項4】 塩基がナトリウムアルコラート、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載のフッ素アルコールの製造法。

【請求項5】 蒸留で得られた式(1)



〔n、R¹は前記に定義されたとおりである〕で表されるフッ素アルコール中の蒸発残分が50ppm以下である請求項1～4のいずれかに記載のフッ素アルコールの製造法。

【請求項6】 式(1)



〔n、R¹は前記に定義されたとおりである〕で表されるフッ素アルコール中の蒸発残分が25ppm以下であ

る請求項5に記載のフッ素アルコールの製造法。

【請求項7】式(1)



〔n、R¹は前記に定義されたとおりである〕で表されるフッ素アルコール中の蒸発残分が10ppm以下である請求項5に記載のフッ素アルコールの製造法。

【請求項8】ラジカル発生源が反応開始剤、UV及び熱からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～7のいずれかに記載のフッ素アルコールの製造法。

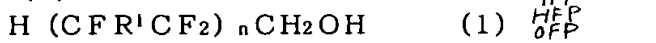
【請求項9】ラジカル発生源が、反応温度における半減期が約10時間となる反応開始剤である請求項8に記載のフッ素アルコールの製造法。

【請求項10】ラジカル発生源が過酸化物である、請求項8または9に記載のフッ素アルコールの製造法。

【請求項11】ラジカル発生源がパーブチルDまたはパーブチルIまたはパーブチルOである請求項8に記載のフッ素アルコールの製造法。

【請求項12】ラジカル発生源と共に受酸剤を用いることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のフッ素アルコールの製造法。

【請求項13】蒸発残分が50ppm以下である下記式(1)



〔n=1のときR¹はFまたはCF₃を示す。n=2のときR¹はFを示す。〕で表されるフッ素アルコール。

【請求項14】蒸発残分が25ppm以下である請求項13に記載のフッ素アルコール。

【請求項15】蒸発残分が10ppm以下である請求項13または14に記載のフッ素アルコール。

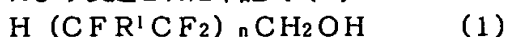
【請求項16】メタノール中での吸光度(190～300nm)が0.2abs以下である請求項13～15のいずれかに記載のフッ素アルコール。

【請求項17】メタノール中での吸光度(205nm)が0.1abs以下である請求項13～16のいずれかに記載のフッ素アルコール。

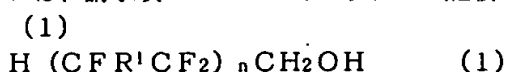
【請求項18】メタノール中での吸光度(205nm)が0.2abs以下である請求項17に記載のフッ素アルコール。

【請求項19】請求項13～18のいずれかに記載のフッ素アルコールを用いて製造された基板上にレーザーによる情報の書き込み及び／又は読みとり可能な記録層が設けられてなる情報記録媒体の製造のための使用。

【請求項20】請求項1～12のいずれかに記載の方法により製造された下記式(1)



〔n=1のときR¹はFまたはCF₃を示す。n=2のときR¹はFを示す。〕で表されるフッ素アルコール、或いは、請求項13～18のいずれかに記載の下記式(1)

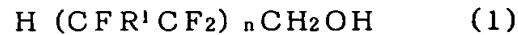


〔n=1のときR¹はFまたはCF₃を示す。n=2のときR¹はFを示す。〕で表されるフッ素アルコールを用いて製造された、基板上にレーザーによる情報の書き込み及び／又は読みとり可能な記録層が設けられてなる情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般式(1)



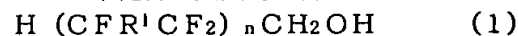
〔n=1のときR¹はFまたはCF₃を示す。n=2のときR¹はFを示す。〕で表されるフッ素アルコールの製造法、実質的に不純物を含まない該フッ素アルコールおよびその基板上にレーザーによる情報の書き込み及び／又は読みとり可能な記録層が設けられてなる情報記録媒体製造用の用途に関する。

【0002】

【従来の技術】H(CF₂CF₂)_nCH₂OH(n=1、2)の製造法としては特開昭54-154707号公報および米国特許2559628号に記載されるように、メタノールとテトラフルオロエチレンをt-ブチルオクチルパーオキシドの存在下に反応させることにより、H(CF₂CF₂)_nCH₂OH(nは最高12)のテロマー混合物が得られることが記載されている。

【0003】しかしながら、該方法により得られたテロマー混合物を蒸留により精製しても、数百ppm程度の蒸発残分の除去ができないため、例えばCD-RやDVD-R等の基板上にレーザーによる情報の書き込み及び／又は読みとり可能な記録層が設けられてなる情報記録媒体製造時の溶剤として使用した場合、蒸発残分の影響により高品質の情報記録媒体の製造に適していない欠点があった。

【0004】本発明の目的は、蒸発残分やUV吸収成分などの不純物を実質的に含まない一般式(1)



〔式中、n、R¹は前記に定義された通りである。〕で表されるフッ素アルコールおよびその製造法、該フッ素アルコールの基板上にレーザーによる情報の書き込み及び／又は読みとり可能な記録層が設けられてなる情報記録媒体の製造用溶剤としての用途並びに該フッ素アルコールを用いて製造された基板上にレーザーによる情報の書き込み及び／又は読みとり可能な記録層が設けられてなる情報記録媒体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、項1～項20に関する。

項1. メタノールとテトラフルオロエチレンまたはヘキサフルオロプロピレンをラジカル発生源の存在下に反応させて下記式(1)



〔n=1のときR¹はFまたはCF₃を示す。n=2のときR¹はFを示す。〕で表されるフッ素アルコールを用いて製造された基板上にレーザーによる情報の書き込み及び／又は読みとり可能な記録層が設けられてなる情報記録媒体を提供することにある。

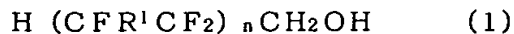
き R^1 はFを示す。)で表されるフッ素アルコールを製造する方法において、反応液を塩基の存在下に蒸留もしくは反応液を塩基と接触させた後蒸留する工程を有することを特徴とする式(1)で表されるフッ素アルコールの製造法。

項2. 塩基の pK_b が2以下である請求項1に記載のフッ素アルコールの製造法。

項3. 塩基がアルカリ金属アルコラートまたはアルカリ金属水酸化物である請求項1または2に記載のフッ素アルコールの製造法。

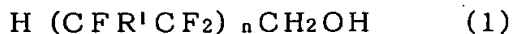
項4. 塩基がナトリウムアルコラート、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1~3のいずれかに記載のフッ素アルコールの製造法。

項5. 蒸留で得られた式(1)



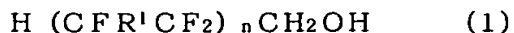
〔 n 、 R^1 は前記に定義されたとおりである〕で表されるフッ素アルコール中の蒸発残分が50ppm以下である請求項1~4のいずれかに記載のフッ素アルコールの製造法。

項6. 式(1)



〔 n 、 R^1 は前記に定義されたとおりである〕で表されるフッ素アルコール中の蒸発残分が25ppm以下である請求項5に記載のフッ素アルコールの製造法。

項7. 式(1)



〔 n 、 R^1 は前記に定義されたとおりである〕で表されるフッ素アルコール中の蒸発残分が10ppm以下である請求項5に記載のフッ素アルコールの製造法。

項8. ラジカル発生源が反応開始剤、UV及び熱からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1~7のいずれかに記載のフッ素アルコールの製造法。

項9. ラジカル発生源が、反応温度における半減期が約10時間となる反応開始剤である請求項8に記載のフッ素アルコールの製造法。

項10. ラジカル発生源が過酸化物である、請求項8または9に記載のフッ素アルコールの製造法。

項11. ラジカル発生源がパーブチルDまたはパーブチルIまたはパーブチルOである請求項8に記載のフッ素アルコールの製造法。

項12. ラジカル発生源と共に受酸剤を用いることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載のフッ素アルコールの製造法。

項13. 蒸発残分が50ppm以下である下記式(1)



〔 $n=1$ のとき R^1 はFまたは CF_3 を示す。 $n=2$ のとき R^1 はFを示す。〕で表されるフッ素アルコール。

項14. 蒸発残分が25ppm以下である請求項13

に記載のフッ素アルコール。

項15. 蒸発残分が10ppm以下である請求項13または14に記載のフッ素アルコール。

項16. メタノール中での吸光度(190~300nm)が0.2abs以下である請求項13~15のいずれかに記載のフッ素アルコール。

項17. メタノール中での吸光度(205nm)が0.1abs以下である請求項13~16のいずれかに記載のフッ素アルコール。

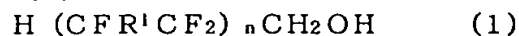
10 項18. メタノール中での吸光度(205nm)が0.2abs以下である請求項17に記載のフッ素アルコール。

項19. 請求項13~18のいずれかに記載の $HCF_2CF_2CH_2OH$ の基板上にレーザーによる情報の書き込み及び/又は読みとり可能な記録層が設けられてなる情報記録媒体の製造のための使用。

項20. 請求項1~12のいずれかに記載の方法により製造された下記式(1)



20 〔 $n=1$ のとき R^1 はFまたは CF_3 を示す。 $n=2$ のとき R^1 はFを示す。〕で表されるフッ素アルコール、或いは、請求項13~18のいずれかに記載の下記式(1)



〔 $n=1$ のとき R^1 はFまたは CF_3 を示す。 $n=2$ のとき R^1 はFを示す。〕で表されるフッ素アルコールを用いて製造された、基板上にレーザーによる情報の書き込み及び/又は読みとり可能な記録層が設けられてなる情報記録媒体。

30 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の製造法において、テトラフルオロエチレンまたはヘキサフルオロプロピレンに対しメタノールを過剰量使用する。反応温度は40~140℃程度、反応時間は3~12時間程度、反応圧力は、0.2~1.2MPa程度である。反応は、例えば高压反応釜で行うことができる。反応系内は窒素、アルゴン等の不活性ガスで置換するのが好ましい。

【0007】反応終了後、必要に応じて過剰のメタノールを蒸留により除去し、塩基の存在下に蒸留を行う。さらに、反応混合物中に $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ (n は3以上)または $H(CF(CF_3)CF_2)_nCH_2OH$ (n は2以上)の不純物を含む場合、これを蒸留により除去しておくのが好ましい。

【0008】蒸留は、 $H(CFR^1CF_2)_nCH_2OH$ 〔 n 、 R^1 は前記に定義されたとおりである。〕で表されるフッ素アルコールを含む反応混合物を塩基の存在下にもしくは反応混合物を塩基と接触させた後に行う。反応混合物中に加える、或いは反応混合物を接触させる塩基としては、 pK_b が2以下である塩基が好適なものとして挙げられる。塩基としては、例えばナトリウムメチラ

ート、ナトリウムエチラート、ナトリウムプロピラート、カリウム t -ブトキシド、リチウムエチラートなどのアルカリ金属アルコラート、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、ソーダライム等が挙げられる。塩基の使用量としては、メタノール以外の反応混合物の重量1kgあたり0.05~1.0モル程度、好ましくは0.1~0.5モル程度である。

【0009】受酸剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩及び炭酸水素塩、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、ソーダライム、炭酸バリウムなどが挙げられる。受酸剤は、反応系を強アルカリ性にすることなく、反応時に発生するHFなどの酸をトラップできるものが好ましい。

【0010】受酸剤の使用量は、特に限定されないが、テトラフルオロエチレン又はヘキサフルオロプロピレン1モルあたり、0.001~0.1モル程度使用できる。

【0011】ラジカル発生源としては、反応開始剤、UVおよび熱からなる群から選ばれる少なくとも1種を使用できる。ラジカル発生源がUVであるとき、中圧又は高圧水銀灯からのUVを例示できる。ラジカル発生源が熱であるとき、250~300℃の温度を例示できる。反応開始剤としては、過酸化物が例示でき、反応温度における半減期が約10時間となる反応開始剤を好ましく例示できる。

【0012】好ましいラジカル発生源としては、パーブチルD（ジ- t -ブチルパーオキシド）、パーブチルO（ t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート）またはパーブチルI（ t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート）が好ましく例示される。反応開始剤の使用量は、テトラフルオロエチレン又はヘキサフルオロプロピレン1モルあたり、通常0.005~0.1モル程度である。

【0013】本発明で得られるフッ素アルコールの蒸発残分は、50ppm以下、好ましくは25ppm以下、より好ましくは10ppm以下である。

【0014】蒸発残分は、以下のようにして求めることができる。即ち、フッ素アルコールを40℃、5mmHgで濃縮したときの残分の重量を測定し、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ に対するwt. ppmで表わす。

【0015】本発明で得られる一般式(1)のフッ素アルコールの205nmにおけるメタノール中での吸光度は、0.1abs以下、好ましくは0.1abs以下、より好ましくは0.2abs以下である。メタノール中の吸光度は、一般式(1)のフッ素アルコール1mlにメタノール3mlを加えたものを測定試料とし、リファレン

スとしてメタノールを用いて測定される。

【0016】本発明のフッ素アルコールが「実質的に不純物を含まない」とは、(i)フッ素アルコールの蒸発残分が50ppm以下、好ましくは25ppm以下、より好ましくは10ppm以下であり、および/または、

(ii)メタノール中での吸光度(205nm)が0.1abs以下、好ましくは0.1abs以下、より好ましくは0.2abs以下であることを意味する。

【0017】基板上にレーザーによる情報の書き込み及び/又は読みとり可能な記録層が設けられてなる情報記録媒体は、本発明の一般式(1)のフッ素アルコールを含む溶剤、好ましくは該フッ素アルコールを含むフッ素系溶剤に色素を溶解し、得られた溶液を基板上に塗布、乾燥するなどの常法に従い、色素を含む記録層を形成して製造できる。該色素としては、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、ピリリウム系色素、チオピリリウム系色素、スクワリリウム系色素、アズレニウム系色素、インドフェノール系色素、インドアニリン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノン系色素、アルミニウム系色素、ジインモニウム系色素、金属錯塩系色素等が挙げられる。基板としては、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、エポキシ樹脂、アモルファスポリオレフィン、ポリエステル、ポリ塩化ビニルなどのプラスチック、ガラス、セラミックスが挙げられる。尚、記録層と基板の間に平面性の改善、接着力の向上、記録層の変質防止等の目的で下塗層を設けてもよく、記録層の上には保護層を設けてもよい。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、基板上にレーザーによる情報の書き込み及び/又は読みとり可能な記録層が設けられてなる情報記録媒体(CD-R、DVD-R等の光ディスクなど)、フィルム感光体の製造に好適な実質的に不純物を含まない $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ および $\text{HCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を容易に製造することができる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例を用いてより詳細に説明する。

実施例1

40 高圧反応釜にメタノール(2L)、パーブチルD(45g)および炭酸カルシウム(30g)を仕込む。反応釜を窒素置換した後テトラフルオロエチレンを初期速度600g/hrで仕込み、温度125℃、圧力0.8MPaに制御し、6時間反応させた。反応混合物を冷却後蒸留し、メタノールを分離し、次いで $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ (n は2以上の整数)を分離し、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の留分(1.2L)を得た。得られた $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の留分の蒸発残分は600ppm程度、吸光度(205nm)は2.0absであった。また、キャピラリGC/MASにより分析したところ、

ホルムアルデヒド、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CHO}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CHFCHO}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHO}$ 、 $\text{HCF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{COOCH}=\text{CHCHO}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ などの各種アルデヒド成分が混在することが判明した。

【0020】上記留分について蒸留を繰り返しても、これら不純物の含量、蒸発残分量、吸光度(205nm)等はほとんど変化しなかった。

【0021】得られた $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の留分

(1L)に28%ナトリウムメチラート(30g)を加え、加熱下に蒸留し、実質的に不純物を含まない $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を得た。得られた $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の蒸発残分は10ppm以下であり、吸光度(205nm)は0.2abs以下であった。また、上記のアルデヒド成分はGC/MASSの検出限界以下であった。GC/MASSの分析条件を以下に示す。

1) カラム: Liquid phase DB-1301

フィルム厚み: 1.00 μm

カラム寸法: 60m \times 0.247mm

2) 分析条件

キャリアHe: 200kPa

空気: 40kPa

H₂: 50kPa

温度: 50℃(5分)から220℃15分(15℃/分で昇温)

インジェクション: 200℃

実施例2

$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ($n=2$ 以上)の留分をさらに分離して $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ の分画を得、該分画について上記実施例1と同様にナトリウムメ

トキシドを加えて蒸留することにより、蒸発残分が25ppm以下の $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ を得ることができる。

実施例3

テトラフルオロエチレンに代えてヘキサフルオロプロピレンを用い、実施例1と同様に反応及び蒸留による精製を行うことにより、蒸発残分は25ppm以下であり、吸光度(205nm)は0.1abs以下の $\text{HCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を得ることができる。

10 実施例4

実施例1で得られた塩基の存在下での蒸留前の $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 留分をソーダライム管を通してHFを除去したところ、ガスクロマトグラフィーの純度は99.974%から99.5368%に低下した。この純度の低下した $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を蒸留することにより、蒸発残分は50ppm以下であり、吸光度(205nm)は0.1abs以下の $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を得ることができる。

【要約】

20 【課題】 純粋なフッ素アルコールを提供する。

【解決手段】 メタノールとテトラフルオロエチレンまたはヘキサフルオロプロピレンをラジカル発生源の存在下に反応させて下記式(1)



〔 $n=1$ のとき R^1 はFまたは CF_3 を示す。 $n=2$ のとき R^1 はFを示す。〕で表されるフッ素アルコールを製造する方法において、反応液を塩基の存在下に蒸留もしくは反応液を塩基と接触させた後蒸留する工程を有することを特徴とする式(1)で表されるフッ素アルコールの製造法。

30

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

識別記号

F I

G 1 1 B 7/24

5 1 6

C 0 7 B 61/00

3 0 0

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

B 4 1 M 5/26

(72)発明者

横山 泰典

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(58)調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)

C07C 29/44

B01J 31/02

B41M 5/26

C07C 29/80

C07C 31/34

G11B 7/24 516

CA (STN)

REGISTRY (STN)

(56)参考文献

特開 昭54-154707 (JP, A)

特開 平4-154707 (JP, A)

特開 平5-225619 (JP, A)

特開 平5-258346 (JP, A)